

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

85478

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 30.06.73 (P. 163761)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.08.74

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1978

MKP C07f 9/40

Int. Cl.² C07F 9/40

CZAJ. LLNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: Zbigniew Eugeniusz Golubski

Uprawniony z patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób otrzymywania estru dwuetylowego kwasu hydroksymetanofosfonowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania estru dwuetylowego kwasu hydroksymetanofosfonowego, znajdującego szerokie zastosowanie w produkcji ognioodpornych apretur dla włókien celulozowych, jako dodatek zmniejszający palność tworzyw sztucznych, oraz półprodukt do otrzymywania fosforoorganicznych insektycydów, postycydów i herbicydów.

Dotychczas są znane dwa sposoby otrzymywania estru dwuetylowego kwasu hydroksymetanofosfonowego. Sposób pierwszy (W.C. Abramow, Z. Obszcz. Chim., 22, 647, 1952; G.G. Overberger, E. Sato, J.Org.Chem., 26, 4711, 1961) polega na reakcji paraformaldehydu z fosforynem dwuetylowym w środowisku bezwodnego eteru dwuetylowego wobec metalicznego sodu, dającej produkt z 65% wydajnością. Sposób drugi (R.Z. Zaripow i inni, Tr. Chim. Met. Inst. Akad. Nauk. Kazan. SSR. 1969, 5, 50) polega na ogrzewaniu mieszaniny paraformaldehydu, fosforynu dwuetylowego i trójetyloaminy bez użycia rozpuszczalnika do temperatury 100–130°C w ciągu 6 godzin i prowadzi do produktu z 52% wydajnością.

Zasadniczą niedogodnością techniczną pierwszego sposobu otrzymywania jest to, że wytwarzanie tego estru na skalę przemysłową jest bardzo niebezpieczne i kłopotliwe ze względu na użycie bezwodnego eteru dwuetylowego. Dalszą niedogodnością jest to, że reakcja przebiega bardzo gwałtownie z dużym efektem egzotermicznym, co z kolei utrudnia kontrolę procesu. Natomiast niedogodnością drugiego sposobu otrzymywania jest niska wydajność.

Celem wynalazku jest zwiększenie wydajności otrzymywania estru dwuetylowego kwasu hydroksymetanofosfonowego przy równoczesnym wyeliminowaniu z procesu bezwodnego eteru dwuetylowego i metalicznego sodu, zaś zadaniem wynalazku jest opracowanie sposobu umożliwiającego osiągnięcie tego celu.

Zadanie to zostało rozwiązane przez prowadzenie reakcji paraformaldehydu z fosforynem dwuetylowym w roztworze bezwodnego etanolu w obecności trójetyloaminy lub N-metylomorfoliny jako katalizatora użytego w ilości 0,005–1 mola na 1 mol fosforynu dwuetylowego i 1,06 mola paraformaldehydu.

Zasadnicze korzyści techniczne wynikające ze stosowania sposobu wytwarzania według wynalazku to wyeliminowanie z procesu bezwodnego eteru dwuetylowego jako rozpuszczalnika i sodu metalicznego jako

katalizatora, oraz zwiększenie wydajności produktu surowego do powyżej 95%, a oczyszczonego przez destylację do powyżej 85%.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładzie wykonania.

P r z y k ł a d 164 g (153 ml; 1,18 mola) świeżo destylowanego fosforynu dwuetylowego o temperaturze wrzenia 68–69°C (7 mm Hg umieszcza się w 1 litrowej okrągłodennej kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną zabezpieczoną rurką ze środkiem suszącym np. CaCl_2 . Następnie dodaje się 37,5 g (1,24 mola; 6% molowy nadmiar) paraformaldehydu, 400 ml handlowego bezwodnego absolutnego etanolu oraz 12 g (16,5 ml, 0,12 mola) bezwodnej trójetyloaminy lub 12 g (0,12 mola) N-metylomorfoliny. Po wymieszaniu zawartość kolby ogrzewa się do osiągnięcia przeźroczystego roztworu, co trwa 24–30 minut. Przeźroczystą mieszaninę reakcyjną ogrzewa się jeszcze do wrzenia w ciągu 15 minut, a następnie po usunięciu źródła ciepła pozostawia się na przeciąg 10–12 godzin w temperaturze pokojowej. W tym czasie zachodzi synteza produktu. Po upływie tego czasu odsąca się ewentualnie zanieczyszczenia mechaniczne jak np. piasek, następnie oddestylowuje etanol pod próżnią 12–15 mmHg pompki wodnej, a pozostałość wygrzewa w ciągu 1 godziny na wrzącej łaźni wodnej w tej samej próżni. Otrzymuje się 194g surowego produktu z wydajnością 97%, który destyluje się zbierając frakcję czystego produktu. Otrzymuje się 172 g czystego produktu w postaci bezbarwnego oleju z wydajnością 86%, wrzącego przy ciśnieniu 0,2 mmHg w temperaturze 103–105°C. Czystość produktu surowego według chromatografii gazowej i protonowego magnetycznego rezonansu jądrowego przekracza 95%, a destylowanego według tych samych danych 98%. W celu uzyskania czystego produktu i wyeliminowania jego rozkładu podczas destylacji co wiąże się ze stratami, nie należy przekraczać temperaturę 120°C, co z kolei determinuje próżnię nie większą niż 0,2 mmHg.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania estru dwuetylowego kwasu hydroksymetanofosfonowego na drodze reakcji paraformaldehydu z fosforynem dwuetylowym, z n a m i e n n y t y m, że proces prowadzi się w roztworze bezwodnego etanolu w obecności trójetyloaminy lub N-metylomorfoliny jako katalizatora użytego w ilości 0,005–1 mola na 1 mol fosforynu dwuetylowego i 1,06 mola paraformaldehydu.